

大别造山带祝家铺辉长岩的铂族元素特征*

刘庆¹ 侯泉林^{1,2} 周新华¹ 谢烈文¹

LIU Qing¹, HOU QuanLin^{1,2}, ZHOU XinHua¹ and XIE LieWen¹

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2004-07-22 收稿, 2005-01-09 改回.

Liu Q, Hou QL, Zhou XH and Xie LW. 2005. The distribution of platinum-group elements in gabbros from Zhujiapu, Dabie orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1) 227–239

Abstract The contents of platinum group elements (PGEs: Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) in Zhujiapu gabbros have been determined using ICP-MS after a nickel sulphide fire assay preconcentration. The absolute PGE abundances for all of the fourteen samples are extremely low. They display pronounced positively-sloping in mantle-normalized pattern that highlight their slightly depleted in PPGEs and strongly depleted in IPGEs. Pd/Ir ratios (22 ~ 138) are higher than that of primitive mantle. These characters suggest the fractionation of PGE in the gabbros of Zhujiapu. Sulphide segregation has happened in the original magma. S-saturation of the magma can be promoted by crust contamination. PGE fractionation in the gabbros is controlled by the phase that can potentially fractionate IPGEs is spinel sometimes maybe Os-Ir alloy but the PPGEs reside in sulfide.

Key words Platinum group elements, Gabbro, Fractionation, Partial melting

摘要 采用镍钨火试金法结合 ICP-MS 分析了祝家铺 14 个辉长岩样品中的 Ir, Ru, Rh, Pt 和 Pd 的含量。结果显示其 PGE 的含量较低, 原始地幔标准化后的 PGE 分布模式呈正斜率型, PPGE 相对原始地幔略微亏损, 而 IPGE 强烈亏损, Pd/Ir 值 (22 ~ 138) 远高于相应的地幔比值, 表明铂族元素发生了分异。对祝家铺辉长岩的铂族元素研究表明, 在其源区发生过硫化物的分异作用, 地壳的混入可能促进了硫化物的饱和。祝家铺辉长岩中铂族元素的分异是因为在地幔部分熔融和岩浆演化过程中, PPGE 主要受硫化物控制, 而 Ir 则存在于非硫化物相如尖晶石、可能还有合金之中。

关键词 铂族元素; 辉长岩; 分异作用; 部分熔融

中图法分类号 P588.125; P594.1

1 引言

铂族元素(PGE, Platinum group element)是一组相关的亲硫、亲铁元素, 包括 Os、Ir、Ru、Rh、Pt 和 Pd, 根据熔融温度可将 PGE 分为两组: IPGE (熔融温度 > 2000°C, Os、Ir 和 Ru) 和 PPGE (熔融温度 < 2000°C, Rh、Pt 和 Pd)。最近, 有关玄武岩样品的研究结果显示 (Vogel and Keays, 1997; Fryer and Greenough, 1992; Greenough and Fryer, 1995; Brüggmann *et al.*,

1993; Barnes and Francis, 1995; Barnes and Picard, 1993a; Philipp *et al.*, 2001; Momme *et al.*, 2002; 储雪蕾等, 1999; 张成江等, 1998), 玄武质岩浆以其 PGE 含量低且变化大而区别于 PGE 含量较高、相对变化较小的科马提质岩浆 (Brüggmann *et al.*, 1987; Dowling and Hill, 1992; Puchtel and Humayun, 2000), 这表明玄武质岩浆中 PGE 的分布受部分熔融程度、硅酸盐、氧化物、硫化物和(或)铂族矿物(platinum-group minerals, PGM)的分异及源区的不均一性所影响 (Maier *et al.*, 2003)。由于 PGE 各自存在于不同的地幔相中, 具有

* 本工作受中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-07)资助。

第一作者简介: 刘庆, 女, 1976 年 10 月出生, 在读博士生, 地球化学专业, E-mail liuqing@mail.igcas.ac.cn

不同的地球化学行为,在地质过程中可以发生分异,所以能够用来辨别诸如地幔的部分熔融、岩浆的结晶分异和硫化物的分异等过程(Barnes *et al.*, 1988)。同时,镁铁-超镁铁质岩石相对其它类型的岩浆岩而言,其 REE 含量较低而 PGE 含量较高,所以 PGE 在研究这类岩石的成因和演化上具有优势(Barnes *et al.*, 1985, 1988; Lorand *et al.*, 1989; Garuti *et al.*, 1984, 1997; Rehämper *et al.*, 1999)。本文报道了大别山北部祝家铺岩体中 14 个辉长岩的主量元素、微量元素和铂族元素分析数据,根据这些元素的分布规律和化学行为,结合前人的分析资料,试图为该区的岩浆演化过程和源地地幔特征提供一些信息。

2 岩体产出的地质背景

大别造山带位于中国东中部,是世界上已知的规模最大、出露最好的超高压-高压变质带,是研究大陆碰撞造山带的一个热点地区,它东以郯庐断裂带为界,南以襄樊-广济断裂带为界,北部为合肥盆地。北大别杂岩带分布在晓天-磨子潭断裂和水吼-五河剪切带之间,北为北淮阳构造带后陆盆

地,向南依次为超高压变质带、宿松变质杂岩带及前陆褶皱冲带和前陆盆地,东为郯庐断裂所截,向西与罗田片麻岩连成一体。北大别杂岩主要由 TTG 片麻岩组成(奥长花岗岩-英闪长岩-花岗闪长岩; Jahn *et al.*, 1994, 1995; Wang *et al.*, 1996),另外还包括混合岩、角闪岩、石榴石麻粒岩、大理岩和一些明显的镁铁-超镁铁质岩石(Wang and Liou, 1991; Okay *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1996; Zhang *et al.*, 1996; Jahn *et al.*, 1999)。

北大别镁铁-超镁铁质岩石具有相同的地质产状,类似的岩性,一般未变形,几乎未发生变质作用,显示明显的堆晶结构,与其周围的片麻岩呈侵入关系,如祝家铺、任家湾、童家冲、道士冲、青山、沙村、椒子岩、来榜等辉石/辉长岩体(图 1)。对于这些镁铁-超镁铁质岩石的形成时代曾有许多不同的认识,如有人认为是蛇绿岩或是俯冲的特提斯大洋岩石圈(Liu and Hao, 1989; Xu *et al.*, 1992; Okay 1993)或是形成于产生秦岭-大别造山带的大陆碰撞之前的早古生代弧杂岩的组成部分(Li *et al.*, 1989, 1993; Wang *et al.*, 1996),或是华北和扬子碰撞后的侵入岩(Jahn *et al.*, 1999)。最近的锆石 U-Pb 年龄和矿物 Rb-Sr 等时线年龄显示,这些镁铁-

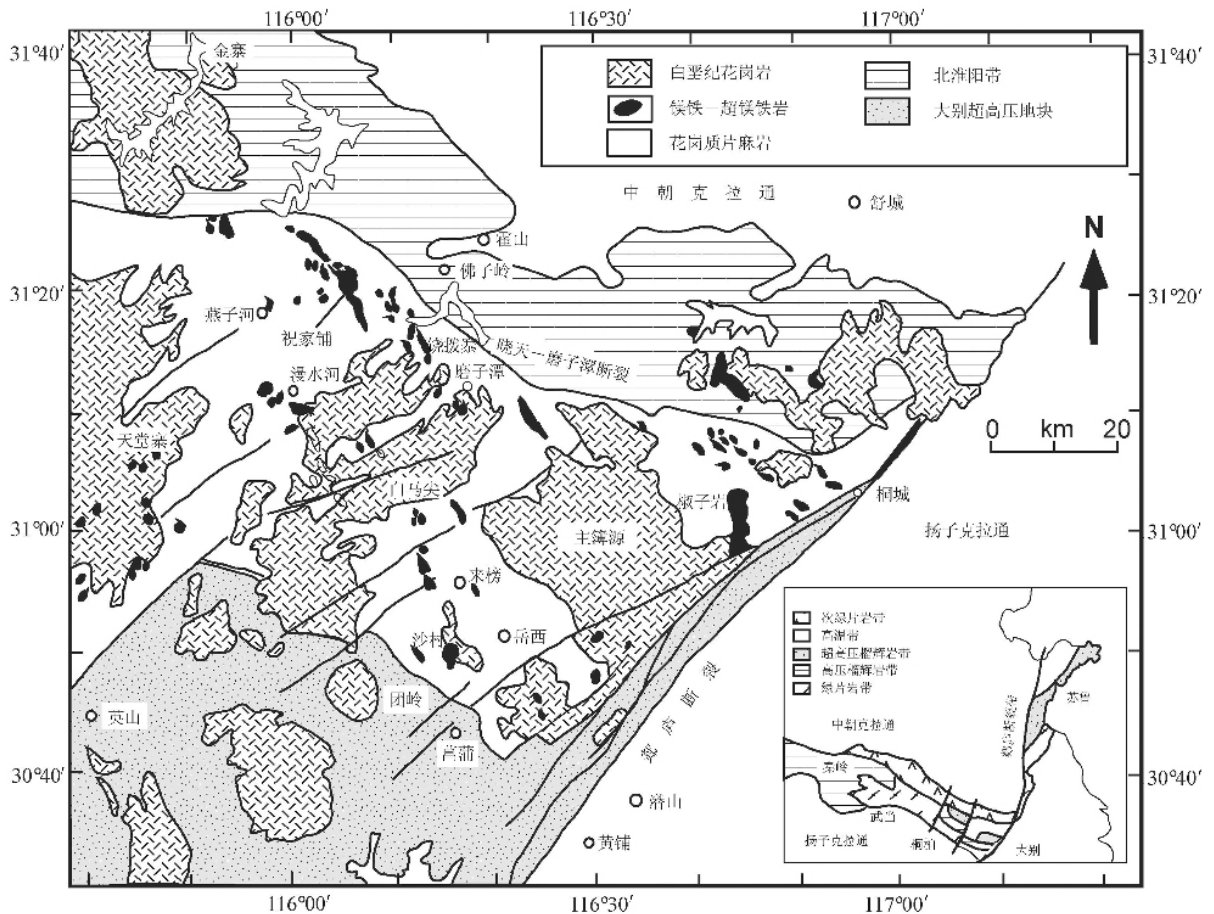


图 1 大别山地质简图(据 Jahn *et al.*, 1999 修改)

Fig. 1 Sketch map of geology in the Dabie Mountains (modified after Jahn *et al.*, 1999)

超镁铁质岩石的侵位时代主要集中在 120 ~ 130Ma(Hacker and Wang, 1995; Hacker *et al.*, 1998; Jahn *et al.*, 1999; 葛宁洁等, 1999; 赵子福等, 2003)。目前,对于这些镁铁-超镁铁质岩石的岩浆来源有三种不同的观点(1)是俯冲的扬子板块北缘的古老地壳与亏损软流圈地幔发生源区混合并部分熔融形成的产物(Jahn *et al.*, 1999);(2)是亏损的软流圈地幔和古老富集岩石圈地幔部分熔融,并与下地壳相互作用的三组分混合结果(黄方等, 2002);(3)是由古老富集岩石圈地幔及其上覆地壳部分熔融的产物,而不是新生亏损幔源物质加入并与地壳混合的结果(赵子福等, 2003; 谢智等, 2004)。因此,对这些北大别镁铁-超镁铁质岩石的研究可为了解整个大别的构造演化及其相关的壳幔相互作用提供重要的制约。

本文研究的样品采自大别造山带北部的祝家铺岩体内,该岩体走向由南而北,自北西折为北北西,岩体长约 4500 米,出露面积约 12 平方公里。岩石较新鲜,未发生明显的变形和变质作用,与其周围的片麻岩呈侵入关系,岩体中还发育有岩浆作用后期热液交代成因的伟晶状闪长岩脉及晚期的充填型细粒黑云母闪长岩脉,并可见到片麻岩捕虏体(聂永红等, 1997)。所采的辉长岩具有典型的堆晶结构,主要矿物组成为异剥辉石(40%)、中长石(30%)、顽火辉石(15%)和镁钙质角闪石(10%),含少量的黑云母、橄榄石和不透明矿物,辉长岩中存在原生角闪石,表明原始岩浆富水,明显不同于洋中脊环境下形成的无水岩浆。

表 1 PGE 数据分析评价参数(ng/g)

Table 1 Parameters describing the analytical quality of the PGE data

	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
仪器检测限	0.0003	0.0012	0.0016	0.075	0.0032
方法检测限	0.0024	0.0086	0.0048	0.082	0.043
GBW07290 测定值 ⁽¹⁾	5.50	13.8	1.11	6.76	3.40
GBW07290 参考值	4.3 ± 0.28	14.8 ± 1.87	1.3 ± 0.21	6.4 ± 0.4	4.6 ± 0.29
GBW07291 测定值 ⁽¹⁾	6.14	1.39	4.57	57.6	77.8
GBW07291 参考值	4.7 ± 0.65	2.5 ± 0.15	4.3 ± 0.52	58 ± 2.19	60 ± 4.05
WGB1 测定值 ⁽²⁾	0.21	0.14	0.29	6.3	13.6
WGB1 参考值	0.33 ± 0.17	0.3 *	0.32 ± 0.21	6.1 ± 1.6	13.9 ± 2.1

注(1)为 3 份平行样测得结果的平均值;(2)为 5 份平行样测得结果的平均值;* :报告的值(informational value)。参考值来源:GBW07290 和 GBW07291 来源于标准物质证书(样品编号为 GBW07288 - GBW07294),定值时间为 1996 年 10 月;WGB-1 来源于 CCRMP(Canadian Certified Reference Materials Project),定值时间为 1997 年 8 月。

4 祝家铺辉长岩的主量元素和微量元素特征

祝家铺辉长岩的主量元素、微量元素数据见表 2,祝家铺辉长岩在 TAS 分类图上落入辉长岩范围,位于亚碱性低钾区(图 2)。Cr 与 MgO 呈正相关关系(图 3)表明祝家铺辉长岩

3 样品的分析方法

取辉长岩样品的新鲜部分在玛瑙研钵中磨至 200 目以下,元素分析在中国科学院地质与地球物理研究所完成。全岩的主量元素分析方法为 X-射线荧光熔片法,用 LiB₄O₇ 做熔剂。微量元素由 Plasma PQII 电感耦合等离子质谱仪测得,用 HF + HNO₃ 混合酸在加盖的 Teflon 烧杯中熔样。

样品中铂族元素采用镍钨火试金法结合 ICP-MS 测定,具体操作如下:称取 15g 全岩粉末样品(<200 目),与 20g 硼酸锂、10g 碳酸钠、2g 羧基镍粉、2g 硫粉和一定量的二氧化硅充分混合均匀,在试金炉内高温(1150℃)熔融 2 小时后取出镍扣,用 6mol/L 盐酸将其溶解完全,加入 1mg/mL 的碲溶液 2mL 和 1mol/L 的 SnCl₂ 溶液 4mL 进行共沉淀,抽滤,将沉淀用 2.5mL 的王水溶解,加入内标镉和铟并稀释到 50mL 待测。PGE 的测试在中国地质科学院测试中心的 TJA Pro Excel 型 ICP-MS 上完成,选用的同位素为:¹⁹³Ir、¹⁰¹Ru、¹⁰³Rh、¹⁹⁵Pt 和 ¹⁰⁵Pd。实验方法的检测限是通过在 TJA Pro Excel 型 ICP-MS 上连续测定所选用的同位素 11 次,由空白溶液的 3 倍标准偏差计算得到。仪器检测限、方法的检测限及国家标样 GBW07290(橄榄石)、GBW07291(辉石橄榄岩)和国际标样 WGB1(辉长岩)的测试结果列于表 1。

为岩浆分离结晶的产物;祝家铺辉长岩在 Ba/Nb-La/Nb 图中大多落入岛弧火山岩区域(图 4),不同于 N-MORB、OIB、碱性玄武岩和金伯利岩。稀土元素在球粒陨石标准化配分图中富集 LREE(图 5),不同于以 LREE 亏损为特征的洋底玄武岩。微量元素蛛网图中(图 5),Ba、Pb 相对富集,高场强元素 Nb、Zr 负异常。Nb 亏损常被认为是俯冲带火山岩或

表2 祝家铺辉长岩和 Bushveld 火山岩的主量元素(%)、微量元素($\mu\text{g/g}$)和铂族元素(ng/g)组成

sample	L0206	L0210	L0201	L0209	L0212P	L0212	L0203	L0312
SiO ₂	46.29	50.26	49.81	49.71	48.56	48.77	49.30	48.39
TiO ₂	1.61	0.37	0.91	0.53	1.15	1.16	0.80	0.94
Al ₂ O ₃	13.21	4.35	5.62	5.02	7.45	7.42	4.83	5.47
Fe ₂ O ₃	13.64	9.33	12.95	9.94	10.76	10.64	12.74	10.84
MnO	0.19	0.18	0.24	0.20	0.17	0.17	0.23	0.17
MgO	9.70	14.81	15.39	15.41	15.75	15.79	16.00	16.09
CaO	10.71	16.86	11.74	15.60	12.06	12.08	13.13	14.26
Na ₂ O	2.29	0.99	1.08	0.93	1.33	1.24	0.77	0.88
K ₂ O	1.00	0.38	0.53	0.58	0.79	0.78	0.31	0.42
P ₂ O ₅	0.21	0.04	0.05	0.07	0.10	0.10	0.02	0.07
LOI	0.95	1.69	0.89	1.30	1.14	1.12	1.42	1.66
total	99.81	99.25	99.21	99.29	99.25	99.27	99.53	99.18
Sc	53	67	75	70	67	67	67	58
V	422	206	301	222	345	343	232	291
Cr	274	2362	739	1973	833	1041	596	2920
Co	60	75	75	68	68	69	73	75
Ni	56	311	132	216	217	213	223	298
Cu	78	314	73	154	76	75	92	50
Zn	107	57	109	70	81	81	94	73
Ga	17	8	12	9	10	10	10	10
Rb	12	5	7	11	13	13	2	10
Sr	557	93	133	106	173	174	105	142
Y	32	18	43	23	20	20	23	18
Zr	69	55	60	66	54	60	56	76
Nb	6	3	6	4	3	3	2	2
Cs	0.4	0.1	0.3	0.2	0.5	0.6	0.1	0.3
Ba	432	92	224	217	271	277	88	185
La	19.3	15.1	15.9	15.5	10.3	10.4	6.6	8.2
Ce	50.2	37.5	47.0	43.4	26.1	26.4	22.4	21.9
Pr	7.4	5.1	7.6	6.4	3.9	4.0	3.9	3.8
Nd	36.6	23.3	37.4	30.7	19.7	20.5	21.1	20.0
Sm	8.62	5.16	9.12	6.88	4.90	5.14	5.47	5.33
Eu	2.08	1.22	1.59	1.44	1.37	1.34	1.39	1.45
Gd	7.70	4.4	8.6	5.8	4.8	4.9	5.0	5.4
Tb	1.23	0.71	1.40	0.89	0.78	0.77	0.83	0.81
Dy	7	4.2	8.7	5.2	4.4	4.4	4.9	4.5
Ho	1.3	0.8	1.6	1.0	0.8	0.8	0.9	0.8
Er	3.7	2.2	4.8	2.6	2.2	2.3	2.6	2.1
Tm	0.5	0.3	0.7	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3
Yb	3.0	2.0	4.4	2.3	1.8	1.9	2.1	1.7
Lu	0.45	0.28	0.64	0.32	0.27	0.27	0.32	0.24
Hf	2.80	2.1	2.7	2.4	2.2	2.3	2.4	2.8
Ta	0.29	0.17	0.30	0.19	0.15	0.15	0.01	0.13
Pb	5.65	2.33	2.81	1.53	3.16	2.54	3.25	3.09
Th	1.30	1.1	0.7	0.6	1.0	1.0	0.2	0.9
U	0.22	0.19	0.11	0.13	0.18	0.20	0.06	0.16
Ir	—	0.007	—	—	0.017	0.047	—	0.033
Ru	0.023	0.033	0.013	0.003	—	0.027	0.017	0.093
Rh	0.213	1.023	—	0.280	0.127	0.163	0.037	0.067
Pt	0.30	2.22	0.52	0.61	2.62	2.71	0.45	—
Pd	0.76	3.45	0.26	1.00	2.30	2.27	0.41	1.34
Pd/Ir		518			138	49		40
Cu/Pd	102812	90901	276456	154043	33000	32916	224390	37343
Ni/Pd	73886	90003	501835	216923	94446	93528	543244	222187
Cu/Ir		47086498			4547400	1603500		1501200

续表 2

Continued Table 2

sample	L0310	L0309	L0308	L0211	L1502	L0311	Bushveld 玄武质安山岩*	Bushveld 拉斑玄武岩*
SiO ₂	50.29	50.15	50.48	49.41	50.41	47.10	55.87	50.48
TiO ₂	1.18	1.20	1.12	0.38	0.40	0.67	0.37	0.71
Al ₂ O ₃	6.12	6.01	5.95	3.86	4.05	4.15	12.55	15.79
Fe ₂ O ₃	11.30	11.34	11.18	10.52	10.25	12.76	9.15	11.61
MnO	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.21	0.18
MgO	17.08	17.28	17.37	18.32	18.55	19.91	12.25	7.26
CaO	9.75	9.71	9.63	13.00	13.29	12.03	7.29	10.86
Na ₂ O	1.06	0.99	0.90	0.53	0.57	0.62	1.53	2.2
K ₂ O	0.69	0.77	0.66	0.26	0.29	0.26	0.77	0.16
P ₂ O ₅	0.13	0.16	0.16	0.06	0.05	0.06	0.1	0.16
LOI	1.40	1.51	1.89	2.92	1.67	1.47		
TOTAL	99.17	99.28	99.52	99.44	99.71	99.21	100.62	99.46
Sc	41	40	40	55	57	47	41	35
V	249	255	246	190	177	236	179	182
Cr	3189	2121	1283	2543	3482	2913		
Co	75	80	77	89	77	104		
Ni	414	347	378	319	285	469	257	146
Cu	70	72	71	164	168	55	61	60
Zn	99	109	107	55	52	81		
Ca	11	11	11	6	6	8		
Rb	12	15	12	6	8	6	27	3
Sr	220	207	200	107	106	118	180	350
Y	17	17	17	13	12	14		
Zr	78	75	75	37	40	58	74	60
Nb	4	4	4	1	1	2		
Cs	0.2	0.5	0.7	0.4	0.4	0.2	2.1	0.13
Ba	420	470	393	99	128	131	310	206
La	13.4	13.3	13.4	7.0	5.8	6.7	13.2	15.5
Ce	35.7	34.7	34.9	18.0	14.0	18.1	36.6	32
Pr	5.6	5.1	5.3	2.7	2.1	3.0		
Nd	26.7	26.8	26.3	14.0	11.2	16.0	15.9	18.1
Sm	5.91	6.08	6.04	3.57	2.79	4.11	2.57	3.58
Eu	1.58	1.47	1.52	0.84	0.80	1.06	0.71	1.25
Gd	5.4	5.1	5.3	3.2	2.9	4.0		
Tb	0.76	0.73	0.74	0.53	0.45	0.60	0.32	0.56
Dy	4.0	3.9	4.0	3.2	2.7	3.3		
Ho	0.7	0.7	0.7	0.6	0.5	0.6		
Er	1.9	1.8	1.8	1.6	1.4	1.6		
Tm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
Yb	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.3	1.06	2
Lu	0.22	0.21	0.21	0.21	0.18	0.18	0.14	0.26
Hf	2.7	2.8	2.8	1.4	1.3	2.1	2	1.5
Ta	0.21	0.17	0.20	0.08	0.06	0.10	0.16	0.22
Pb	2.39	2.95	7.61	2.25	3.65	5.21		
Th	0.4	0.5	0.5	0.9	0.8	0.8	3.8	0.7
U	0.06	0.07	0.07	0.18	0.14	0.13	0.75	0.19
Ir	0.017	0.017	-	-	0.003	0.110	0.32	0.18
Ru	0.085	0.055	-	0.023	-	0.158	2	1.5
Rh	0.030	0.017	0.003	0.097	0.040	0.113	1.1	0.6
Pt	0.70	1.48	0.37	2.45	1.05	2.60	18	14
Pd	0.44	0.37	0.28	1.37	1.00	2.46	11	9
Pd/Ir	26	22			299	22		
Cu/Pd	159298	195622	255321	119228	168171	22449	5545	6667
Ni/Pd	947450	937919	1350143	232260	285813	190352	23364	16222
Cu/Ir	4173600	4342800			50283005	502772	190625	333333

(主量、微量元素的测定在中科院地质与地球物理研究所完成, PGE 在地科院测试中心测定。 - 检测限以下; * 据 Barnes *et al.*, 2002)

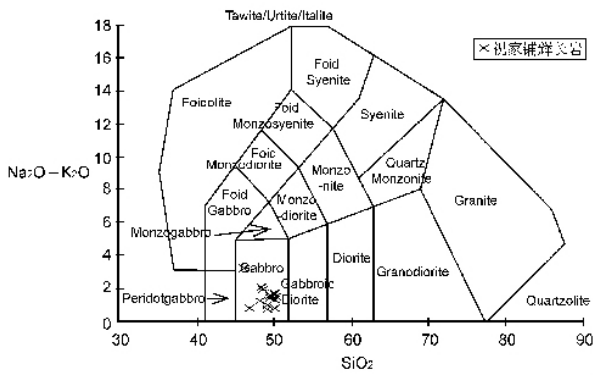


图2 祝家铺岩体 TAS 图解(据 Middlemost, 1994)

Fig. 2 TAS diagram of the Zhujiapu intrusion

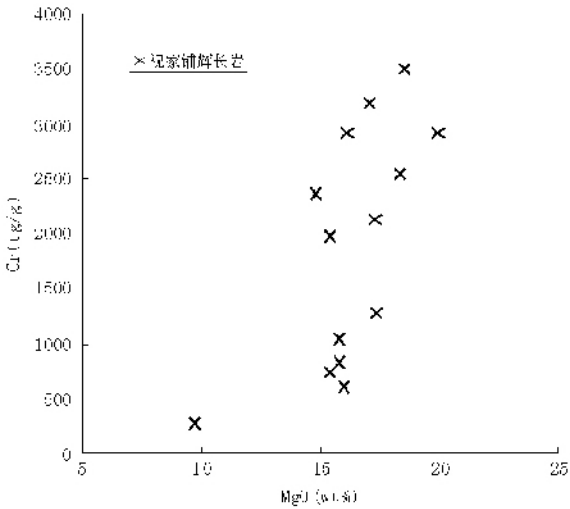


图3 祝家铺辉长岩的 Cr-MgO 图

Fig. 3 Cr-MgO diagram of the Zhujiapu gabbros

典型的大陆地壳的特征,由于大别燕山期的岩浆岩产于碰撞造山后的拉张环境,因此,陆壳物质的混染或俯冲陆壳物质的再循环是造成这些镁铁-超镁铁质岩石 Nb 负异常最可能的原因之一。李曙光等(1997)认为岩浆侵位过程中的陆壳混染并不是造成北大别镁铁-超镁铁质岩石高场强元素亏损的主要原因,它反映的还是地幔源区的特征(Jahn *et al.*, 1999)的研究表明是俯冲陆壳与地幔源区的相互作用造成的。同时,大量相关的同位素研究表明(Jahn *et al.*, 1999; 李曙光等, 2002; 黄方等, 2002; 夏群科等, 2002),这些镁铁-超镁铁质岩石的 Sr 同位素比值高, Nd 同位素比值低(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 初始值高至 0.710, ε_{Nd} 低至 -20),并具有低的 U/Pb 值,这些地球化学特征表明该类幔源岩石的母岩浆中包含有下地壳组分。

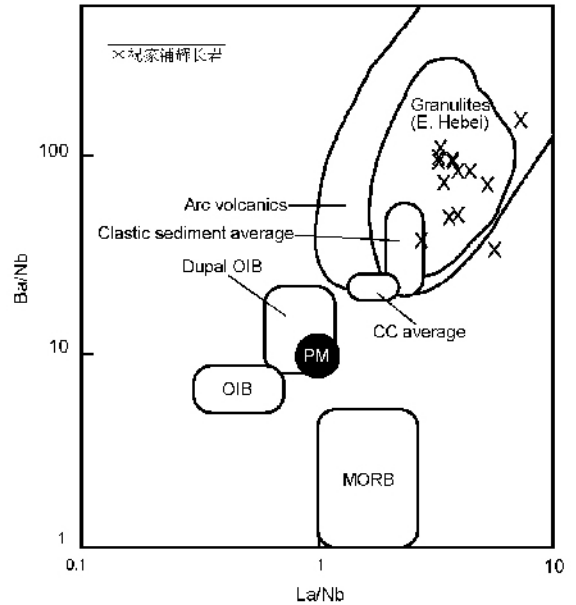


图4 Ba/Nb-La/Nb 图解(图中区域据 Jahn *et al.*, 1999)

Fig. 4 Ba/Nb-La/Nb diagram

5 祝家铺辉长岩的铂族元素特征

祝家铺辉长岩的 PGE 总量变化于 0.65 ~ 6.74ng/g 之间, Ir 和 Pd 的含量分别为 0.02 ~ 0.11ng/g 和 0.26 ~ 3.45 ng/g(表 2)。Ru 与 Ir 之间正相关, Pd 与 Pt、Rh 之间具有较好的相关性(图 6),但 IPGE 与 PPGE 之间并无明显的相关性。Ir 与 MgO、Ni 呈正相关(图 7),说明在岩浆分异过程中, Ir 表现出相容性,与先前对玄武质岩石的研究相结果一致(Barnes and Picard, 1993a; Philipp *et al.*, 2001)。

祝家铺辉长岩的 PGE 原始地幔标准化曲线为正斜率(图 8),从 Ru 到 Rh 为较陡的正斜率,而 Ir 与 Ru、Pt 与 Pd 之间较为平坦。相对原始地幔而言(McDonough and Sun, 1995), Ni 弱亏损, Ir、Ru 强烈亏损, Rh、Pt 和 Pd 为弱到无亏损, Cu 弱富集。祝家铺辉长岩的 Pd/Ir 比值在 22 ~ 138 之间变化(样品 L0210 和 L1502 因其 Ir 的含量接近检测限,故不考虑)高于相应的原始地幔比值(1.2)、热点中心的碱性玄武岩比值(<5 ~ 10)和科马提岩比值(<10 ~ 15),但与乌拉尔造山带内阿拉斯加型环状杂岩体中的辉长岩比值(34 ~ 186)(Garuti *et al.*, 1997)、Bushveld 的火山岩比值(34 ~ 50)相当(Barnes and Maier, 2002)。祝家铺辉长岩中 Pd/Ir 与 Ni/Cu 呈负相关关系(图 9), Ni 相对于 Ir 富集, Cu 相对于 Pd 富集,表明硫化物发生了分异,因 Cu、Ni 在硫化物/硅酸盐之间的分配系数远远小于 PGE 相应的分配系数,硫化物从硅酸盐岩浆中发生分异后会导致岩浆中的 PGE 相对 Cu、Ni 亏损。

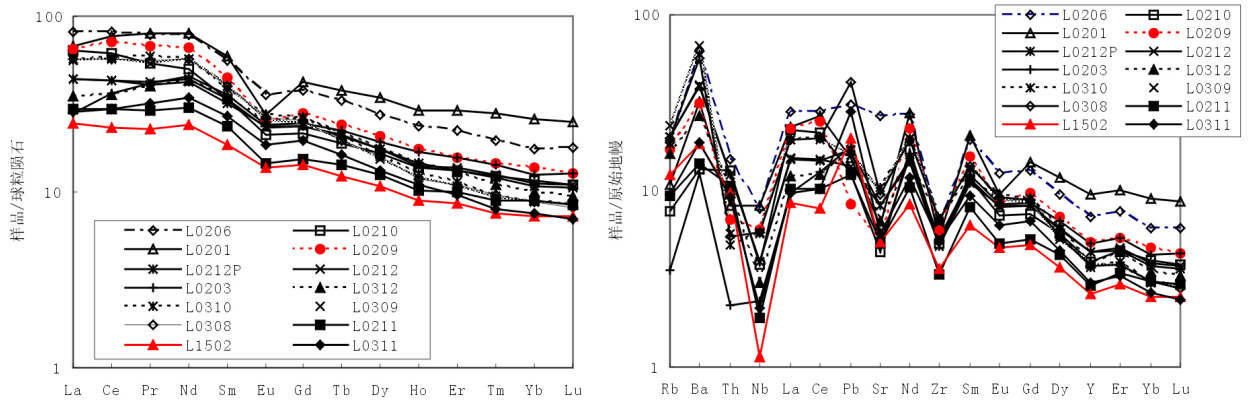


图5 祝家铺辉长岩稀土元素配分型式与微量元素蛛网图(球粒陨石、原始地幔标准化值引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 5 REE patterns and trace element spidergrams of the Zhujiapu gabbros

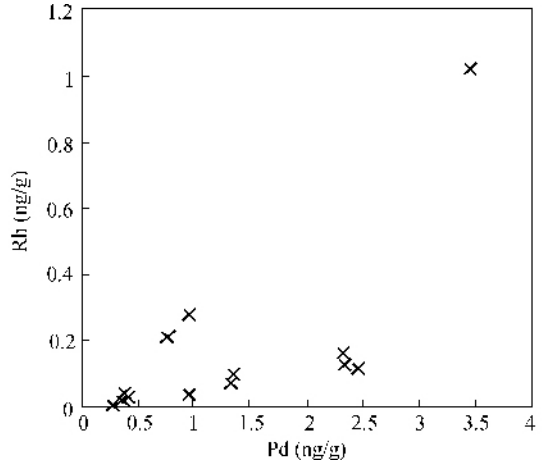
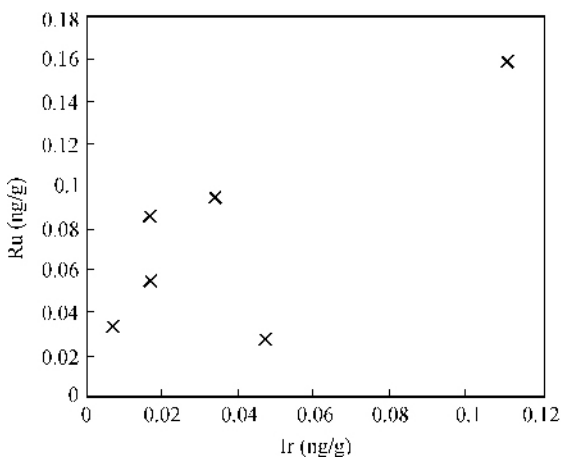


图6 祝家铺辉长岩中 Ru-Ir 图 & Rh-Pd 图

Fig. 6 Iridium versus ruthenium & rhodium versus palladium for the Zhujiapu gabbros

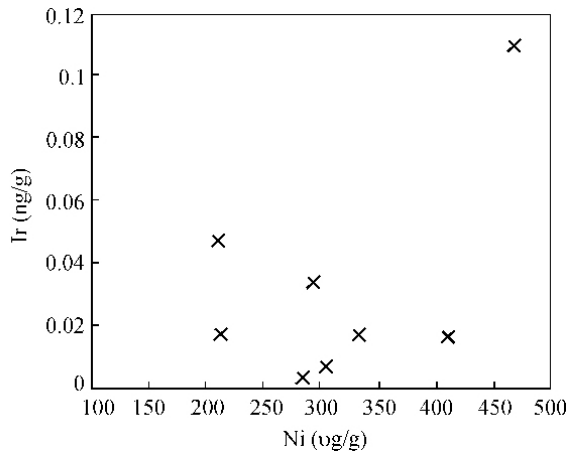
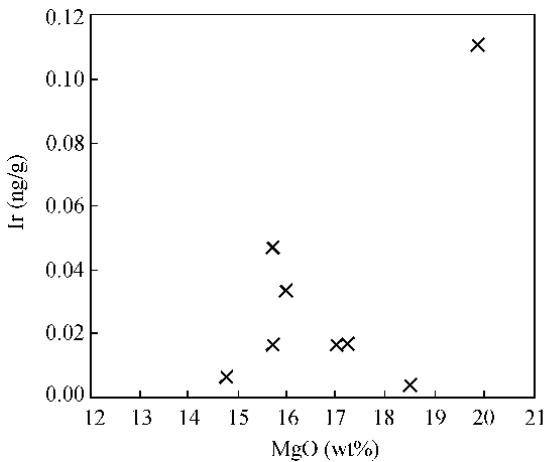


图7 祝家铺辉长岩中 Ir-MgO 图 & Ir-Ni 图

Fig. 7 Iridium versus magnesia & Iridium versus nickel for the Zhujiapu gabbros

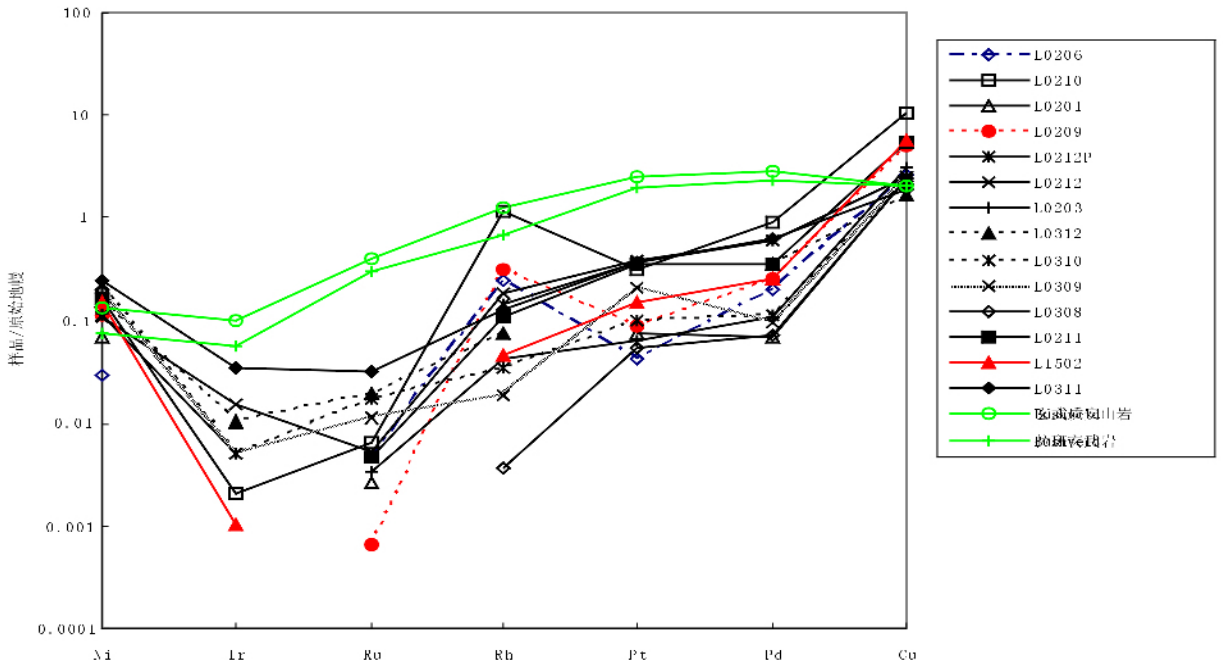


图8 祝家铺辉长岩和 Bushveld 火山岩 PGE 原始地幔标准化分布模式(原始地幔值据 McDonough and Sun (1995))

Fig. 8 Mantle-normalised platinum-group element patterns (PGE) of the Zhujiapu gabbros and Bushveld volcanic rocks.

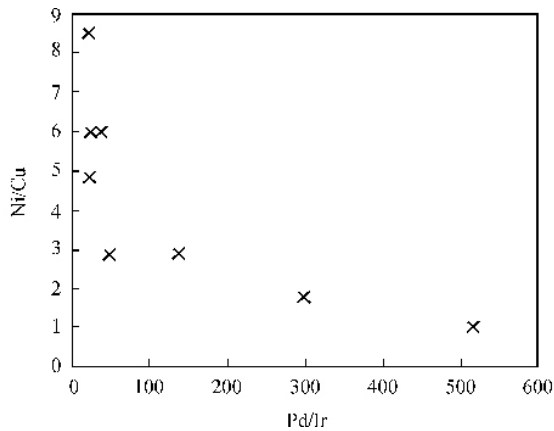


图9 祝家铺辉长岩的 Ni/Cu-Pd/Ir 图

Fig. 9 Ni/Cu-Pd/Ir diagram of the Zhujiapu gabbros

从表 2 的实验分析数据可知,虽然祝家铺辉长岩的 Pd/Ir 值与乌拉尔-阿拉斯加型杂岩体中的辉长岩、Bushveld 火山岩相当,但是其 ΣPGE 的含量偏低,无 Pt 和 Pd 相对于地幔的富集,且地幔标准化模式呈槽状,这可能是由于在部分熔融过程中,一些捕获 PGE 的硫化物残留在地幔中(Hamilyn *et al.*, 1985)或者在岩浆上升到地表的的过程中,PGE 随硫化物从岩浆中分离(Hertogen *et al.*, 1980)。总之,祝家铺辉长岩的 PGE 具有以下两个重要的地球化学特征(1)总含量低;(2)IPGE 和 PPGE 之间发生了分异(高于地幔的 Pd/Ir 值)。下文将从形成此种 PGE 特征的可能过程—硫化物的分异作用和岩浆的演化两方面进行详细讨论。

6 讨论

6.1 硫化物的分异作用

大量的实验和岩石学研究表明,具有低 PGE 含量的 MORB 是由饱和的岩浆形成(Moore and Schilling, 1973; Naldrett *et al.*, 1978; Mysen and Popp, 1980; Hamlyn *et al.*, 1985),若地幔中 Pd 的含量为 3.9 ng/g (McDonough and Sun, 1995)则由地幔部分熔融形成的硫不饱和岩浆中 Pd 的含量可近似为:

$$(1/F) \times 3.9 \text{ ng/g}$$

其中 F 是地幔的部分熔融程度。拉斑质岩浆不可能由地幔 > 24% 部分熔融形成(McKenzie and Bickle, 1988),因此,若拉斑质岩浆在上升到地表的的过程中仍保持硫不饱和,则岩浆中 Pd 的含量应 > 16 ng/g,而实际上祝家铺辉长岩亏损 Pd (< 4 ng/g),因此在侵入于地表之前,祝家铺辉长岩一定经历过硫饱和。

在岩浆演化过程中 Cu 和 S 的地球化学行为相似,当 S 由于挥发作用或蚀变作用丢失时,在分类图中可用 Cu 来替代 S。Pd 在硫化物/硅酸盐中的分配系数(17000)远大于 Cu 在硫化物/硅酸盐中的分配系数(~1383),这说明它们的相对行为受岩浆中 S 的状态所控制,即在 S 不饱和岩浆中,Pd 因赋存于岩浆里的硫化物中而相对于 Cu 强烈富集,Cu/Pd 值低于地幔值;但在经历过硫化物分异的 S 饱和岩浆中,Pd 因随分异的硫化物离开岩浆而使岩浆中 Pd 相对于 Cu 强烈

亏损, Cu/Pd 值高于地幔值(Vogel and Keays, 1997; Barnes and Maier 2002)。祝家铺辉长岩和 Bushveld 层状侵入体边缘相的拉斑玄武岩、高镁玄武质安山岩都经历过地壳的交代作用, 且微量元素特征相同, 但是祝家铺辉长岩的 PGE 含量较低(表 2, 图 8) 原因可能是 Bushveld 火山岩的 Cu/Pd 值接近于地幔值, 表明其源区在地幔部分熔融过程中, 硫化物未达到饱和, PGE 随硫化物一起进入熔体, 由此形成的火山岩中 PGE 的含量较高; 而祝家铺辉长岩的 Cu/Pd 值均高于原始地幔的相应值(图 10), 表明岩浆经历过硫化物的分异作用, 由于 PGE 在硫化物/硅酸盐熔体中的分配系数极大, PGE 与硫化物强烈相容, 而随硫化物一起从熔体中离开, 由此熔体形成的祝家铺辉长岩显示 PGE 亏损的特征。

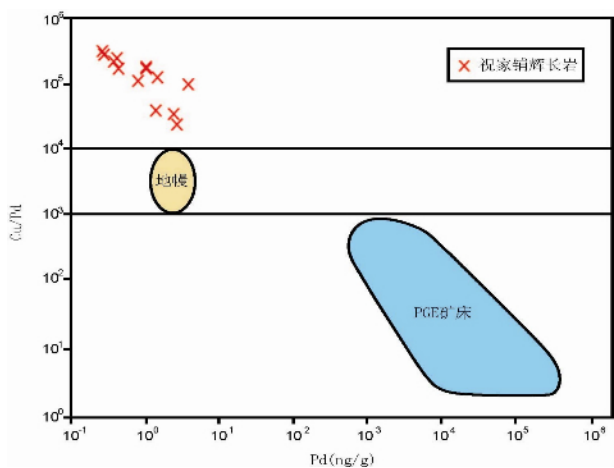


图 10 Cu/Pd-Pd 图(图中区域据 Barnes *et al.*, 1993b)

Fig. 10 Cu/Pd versus Pd diagram

硫化物在岩浆结晶分异过程中发生饱和的重要的证据是所有 PGE 在分异过程中均显示相容性(Maier *et al.*, 2003), 而祝家铺辉长岩的 Pd、Pt 与 MgO 无明显相关性, 且不受 Cr、Ni 等元素控制, 似乎表明 Pd 和 Pt 在岩浆结晶过程中表现为不相容元素。此外, 分析的样品显示一致的 Pd 亏损, 没有一个样品显示类似地幔的 Cu/Pd 值, 在祝家铺地区亦没有发现岩浆硫化物矿床, 这些均说明硫化物分异可能主要发生在其源区, 而非岩浆上升到地表的过程中。在岩石薄片未发现硫化物矿物的存在, 也证实了这一点。

上文微量元素的特征和前人的研究(Jahn *et al.*, 1999; 李曙光等 2002; 黄方等 2002; 夏群科等 2002) 均表明, 祝家铺岩体在其源区发生过壳幔相互作用, 同时 PGE 的特征显示岩浆源区发生过硫化物的分异, Irvine(1975) 指出镁铁-超镁铁质岩浆中混入地壳成分可以降低岩浆中硫的溶解度, 形成不混溶的硫化物液体, 因此, 地壳物质的加入可能对硫化物的饱和起了一定的促进作用。由于 PGE 在地幔中的分布具有不均一性, 现缺乏相应地区的壳、幔中 PGE 的含量和 PGE 在矿物中的分配系数, 同时祝家铺辉长岩经历过复杂的演化过程, 因此对该区 PGE 的模拟有待进一步的工作。由

于地壳混入的比例有限, 且其中的 PGE 含量较低, 故可以推断形成祝家铺辉长岩的源区不可能完全是由古老的岩石圈地幔部分熔融形成, 因为 S 是不相容元素, 经历过部分熔融的残余地幔中会亏损 S 和不相容元素(Helz, 1977; Mitchell and Keays, 1981; Ionov *et al.*, 1992), 这种残余地幔的再次熔融产生的是 S 不饱和岩浆(Hamlyn and Keays, 1986), 而不是所观察到的硫饱和岩浆。因此, 从 PGE 的特征来看, 祝家铺辉长岩的形成还应有未发生亏损或少量亏损的地幔的贡献, 结合前人的同位素研究资料, 笔者倾向于黄方等(2002) 的三组分混合(亏损的软流圈地幔 + 古老富集岩石圈地幔 + 下地壳) 模式。

6.2 岩浆演化过程中的 PGE 分异行为

根据平衡部分熔融模式, 假设 Ir、Pd、IPGE 和 PPGE 的代表元素均残留在地幔硫化物中, 则对 PGE 分异的主要制约因素是它们在硫化物和硅酸盐中的分配系数($D^{sul/sil}$)。然而大量的实验研究证明 $D_{Ir}^{sul/sil}$ 和 $D_{Pd}^{sul/sil}$ 在同一数量级(Stone *et al.*, 1990; Bezmen *et al.*, 1994; Fleet *et al.*, 1991; Crocket *et al.*, 1992), 即这不可能造成 PGE 的明显分异。因此, 所有的 PGE 均位于地幔硫化物相中的假设并不能解释祝家铺辉长岩中 PGE 的分异特征。

研究表明, PGE 在地幔部分熔融过程中的行为依赖于其寄主相的性质, Pd 在地幔中的寄主相主要是粒间的富 Cu-硫化物(Maier *et al.*, 2003)。Barnes(1985) 用 Ir 在地幔部分熔融过程中存在于非硫化物相来解释 MORB 中较高的 Pd/Ir 值(30 ~ 100), 这些非硫化物相可能是橄榄石(Brüggmann *et al.*, 1987; Zhou *et al.*, 1994), 尖晶石或铬铁矿(Agiorgitis *et al.*, 1978; Oshin *et al.*, 1982; Capobianco *et al.*, 1994) 以及难熔的合金(Mitchell *et al.*, 1981; Ballhaus *et al.*, 1995; Wallker *et al.*, 1996), 在此可借鉴来分析祝家铺辉长岩中的 PGE 分异行为。

基于大量的实验观察, 一些学者认为 Ir 可进入从科马提岩中结晶出的橄榄石中(Brüggmann *et al.*, 1987)。然而, 最近对玄武岩、科马提岩和尖晶石橄榄岩中橄榄石的 Os、Re 和 PGE 研究以及 PGE 在橄榄石-熔体中的分配实验均表明橄榄石对幔源岩石中 IPGE 的影响甚小(Puchtel and Humayum, 2004, 2001; Handler and Bennett, 1999; Bennett *et al.*, 2002; Burton *et al.*, 2002; Rehkämper *et al.*, 1999; Brennan *et al.*, 2003; Righter *et al.*, 2004)。Rehkämper(1999) 通过对玄武岩和科马提岩中 PGE 的研究认为, 在地幔部分熔融过程中, Ir 在单斜辉石和斜方辉石中的相容性不足以导致所观察到的 PGE 的分异, 但是在尖晶石或合金中的相容性却可以使 PGE 强烈分异。Righter *et al.* (2004) 的实验结果也显示 Ir 和 Ru 相容于尖晶石($D_{Ir}^{sp/melt} = 5 - 22000$, $D_{Ru}^{sp/melt} = 76 - 1143$) 而 Pd 在尖晶石中不相容($D_{Pd}^{sp/melt} = 0.14$)。在用以判别硫化物、橄榄石和尖晶石对 PGE 分异的控制作用的 Ni/Pd - Cu/Ir 图中, 祝家铺辉长岩的数据形成了与尖晶石减少的分异线相平

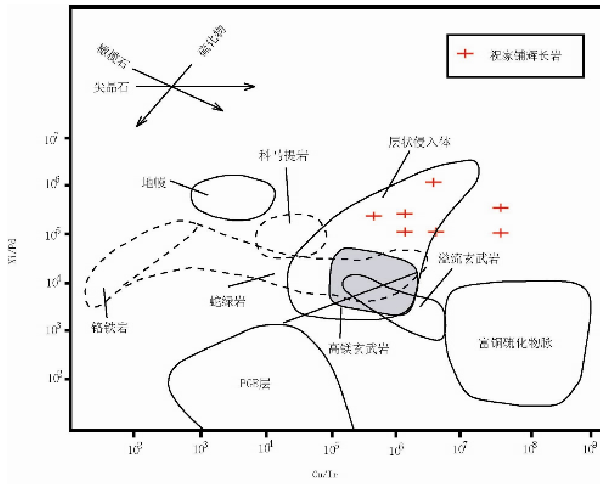


图 11 祝家铺辉长岩的 Ni/Pd-Cu/Ir 图解 (图中区域与硫化物、橄榄石和尖晶石的分异趋势线据 Barnes, 1988)

Fig. 11 Discriminating diagram of Ni/Pd and Cu/Ir ratios for the Zhujiapu gabbros

行的趋势 (图 11), 同时根据 CIPW 计算得到的橄榄石、辉石含量与 Ir 含量之间并无明显的相关关系, 这可能可以作为尖晶石控制祝家铺辉长岩中 Ir 分布的证据。

微粒的 Os-Ir 合金悬浮于地幔部分熔融形成的新生岩浆中, 在岩浆结晶分异过程中它可被硅酸盐和氧化物相捕获而随之结晶, 造成 IPGE 发生分异 (Keays, 1995)。但是 Os-Ir 合金在镁铁-超镁铁质岩浆中的稳定性仍存在争议 (Puchtel *et al.*, 2004)。一些研究者认为 (Peach and Mathez, 1996; Mathez, 1999; Brenan and Andrews, 2001), 在岩浆温度范围内, Os-Ir 合金溶解于含 FeS 的镁铁质-超镁铁质熔体中, 不能与不混溶的硫化物共存; Brenan *et al.* (2001) 却发现 Os-Ir 合金在高温、硫化物不饱和的镁铁质-超镁铁质岩浆中很稳定; Ba(2000) 将玻安岩里铬铁矿中的 Os-Ir 合金解释为岩浆来源。由于 Os-Ir 合金极小, 它是否是造成祝家铺辉长岩中 PGE 的分异的原因之一, 目前的研究尚不能确定, 需要进一步的工作。

Tredoux *et al.* (1995) 指出, 在玄武质岩浆结晶过程中, PGE 和一些非亲石元素可以形成微粒的金属集合体, 这些集合体可以在氧化物、硅酸盐和硫化物中呈包裹体出现, 且 Os、Ir 较 Rh、Pd 更易形成集合体。同时, Pd、Pt 在祝家铺辉长岩结晶过程中表现为不相容元素, 它们易进入熔体中而与 IPGE 发生分离, 因此形成祝家铺辉长岩中较高的 Pd/Ir 值。

7 结论

本文探讨了岩浆过程中铂族元素的地球化学行为, 揭示了影响 PGE 浓度和分布的岩浆过程。根据以上对祝家铺辉长岩中 PGE 的讨论, 可得出如下结论:

(1) 祝家铺辉长岩的 PGE 总量与类似岩石相比明显偏低, 这主要是由于在其源区发生了硫化物的分异作用, 同时地壳混染可能促进了硫化物的饱和。

(2) 祝家铺辉长岩中 IPGE 和 PPGE 的分异可能是在岩浆演化过程时, Ir 表现出相容性, 存在于地幔矿物相如尖晶石、可能还有合金等非硫化物相中, 而具不相容性的 Pd 赋存于硫化物中造成的。

致谢 成文过程中, 孙贤铄先生、张宏福研究员、王志洪博士曾提出过许多宝贵的意见, 野外工作得到了高天山博士、李俊博士和张宏远博士的帮助, 吕彩芬老师、何红蓼老师、靳新娣老师和李禾老师等指导了部分测试工作, 审稿人对初稿进行了认真的审阅和指导, 在此表示诚挚的谢意。

References

- Agiorgitis G and Wolf R. 1978. Aspects of osmium, ruthenium and iridium contents in some Greek chromites. *Chem. Geol.*, 23: 267 - 272
- Bai W, Robinson P T, Fang Q, Yang J, Yan B. 2000. The PGE and base-metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, Southern Tibet. *Can. Mineral.*, 38: 585 - 598
- Ballhaus C and Ryan C G. 1995. Platinum-group elements in the Merensky reef. I. PGE in solid solution in base metal sulfides and the down-temperature equilibration history of Merensky ores. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122: 241 - 251
- Barnes S J, Boyd R, Korneliussen A. 1988. The use of mantle normalization and metal ratios in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: examples from Norway. In: Prichard H M, Bowles J W, Potts P. (eds.) *Geo-Platinum 87*. Amsterdam: Elsevier: 113 - 143
- Barnes S, Naldrett A J and Gorton M P. 1985. The Origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geol.*, 53: 303 - 323
- Barnes S J, Couture J F, Sawyer E W. 1993b. Nickel-copper occurrences in the Belleterre-Angliers belt of the Pontiac subprovince and the use of Cu-Pd ratios in interpreting platinum-group element distributions. *Econ. Geol.*, 88: 1402 - 1418
- Barnes S J, Francis D. 1995. The distribution of platinum-group elements, nickel, copper, and gold in the Muskox layered intrusion, Northwest Territories, Canada. *Econ. Geol.*, 90: 135 - 154
- Barnes S J, Maier W D. 2002. Platinum-group element distributions in the Rustenburg Layered Suite of the Bushveld Complex, South Africa. In: Cabri L J (ed.). *The Geology, geochemistry mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Special Volume 54: 483 - 506
- Barnes S J, Picard C P. 1993a. The behaviour of platinum-group elements during partial melting, crystal fractionation, and sulphide segregation: An example from the Cape Smith Fold Belt, northern Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 57: 79 - 87
- Benett V C, Nutman A P, Esat T M. 2002. Constraints on mantle

- evolution from $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ Os isotopic compositions of Archean ultramafic rocks from southern West Greenland (3. 8Ga) and Western Australia(3. 46Ga). *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 66 2615 – 2630
- Bezmen N I , Asif M , Brugmann G E. 1994. Distribution of Pd , Rh , Ru , Ir , Os , and Au between sulfide and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 58 : 1251 – 1260
- Brenan J M , Andrews D. 2001. High-temperature stability of laurite and Ru-Os-Ir alloy and their role in PGE fractionation in mafic magmas. *Can. Mineral.* , 39 341 – 360
- Brenan J M , McDonough W F , Dalpe C. 2003. Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 212 : 135 – 150
- Brüggemann G E , Arndt N T , Hofmann A W , Tobschall H J. 1987. Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo , Ontario , and Gorgona Island , Columbia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 51 : 2159 – 2169
- Brüggemann G E , Naldrett A J , Asif M , Lightfoot P C , Gorbachev N S , Fedorenko. 1993. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region , Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 57 2001 – 2018
- Burton K W , Gannoun A , Bircik J L , Allegre C J , Schiano P , Clochiatti R , Alard O. 2002. The compatibility of rhenium and osmium in natural olivine and their behavior during mantle melting and basalt genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 198 63 – 76
- Capobianco C J , Hervig R L , and Darke M J. 1994. Experiments on Ru , Rh and Pd compatibility for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melts. *Chemical Geology* , 113 : 23 – 44
- Chu X L , Li X L , Xu J H , Liu J M. 1999. Patterns of platinum-group elements in mantle peridotite , granulite xenoliths and basalt in Hannuoba. *Chinese Science Bulletin* , 44 (8) : 859 – 863 (in Chinese)
- Crocket J H , Fleet M E and Stone W E. 1992 . Experimental partitioning of osmium , iridium , and gold between basalt melt and sulfide liquid at 1300°C. *Australian Journal of Earth Sciences* , 39 : 427 – 432
- Dowling S E , Hill R. 1992. The distribution of PGE in fractionated Archean komatiites , Western and Central Ultramafic Units , Mt Keith region , Western Australia. *Aust J Earth Sci.* , 39 349 – 363
- Fleet M E , Stone W E. 1991. Partitioning of platinum-group elements in the Fe-Ni-S system and their fractionation in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 55 245 – 253
- Fryer B J , Greenough J D. 1992. Evidence for mantle heterogeneity from platinum-group-element abundances in Indian Ocean basalts. *Can. J. Earth Sci.* , 29 2329 – 2340
- Garuti G , Fershtater G , Bea F , Montero P , Pushkarev E V and Zaccarini F. 1997. Platinum-group elements as petrological indicators in mafic-ultramafic complexes of the central and southern Ural : preliminary results. *Tectonophysics* , 276 : 181 – 294
- Garuti G , Gorgoni C and Sighinolfi G P. 1984. Sulfide mineralogy and chalcophile and siderophile element abundances in the Ivrea-Verbano mantle peridotites(western Italian Alps). *Earth Planet. Sci. Lett.* , 70 : 69 – 87
- Ge N J , Hou Z H , Li H M , Chen J F , Liu B , Ruan J , Qing L P. 1999. Zircon U-Pb age of the Shacun gabbro body , Yue Xi , Dabie orogen and its geological implications. *Chinese Science Bulletin* , 44 2110 – 2114(in Chinese)
- Greenough J D , Fryer B J. 1995. Behaviour of the platinum-group elements during differentiation of the North Mountain Basalt , Nova Scotia. *Can. Mineral.* , 33 153 – 163
- Hacker B R , Ratschbacher L , Webb L , Ireland T , Waler D , Dong S W. 1998. U/Pb zircon ages constrain the architecture of the ultrahigh-pressure Qinlin-Dabie orogen , China. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 161 215 – 230
- Hacker B R , Wang Q C. 1995. Ar/Ar geochronology of ultrahigh-pressure metamorphism in central China. *Tectonics* , 14 : 994 – 1006
- Hamlyn P R , Keays R R , Cameron W E. 1985. Precious metals in magnesian low-Ti lavas ; implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 49(8) : 1797 – 1811.
- Hamlyn P R , Keays R R. 1986. Sulfur saturation and second-stage melts : Application to the Bushveld platinum metal deposits. *Econ. Geol.* , 81 : 1431 – 1445
- Handler R M , Bennett V C. 1999. Behaviour of platinum-group elements in the subcontinental mantle of eastern Australia during variable metasomatism and melt depletion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 63(21) : 3597 – 3618
- Helz R T. 1977. Determination of the P-T dependence of the first appearance of FeS-rich liquid in natural basalts to 20kb. *Eos (Trans. Am. Geophys. Union)* , 58 523(abstract)
- Hertogen J , Janssen M J & Pamle H. 1980. Trace elements in ocean ridge basalt glasses : implications for fractionation during mantle evolution and petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 44 : 2125 – 2143.
- Huang F , Li S G , Zhou H Y , Li H M. 2002. U-Pb isotopic geochemistry of Dabie post-collisional mafic-ultramafic rocks : crustal-mantle interaction and LOMU end member. *Sci. China(Ser. D)* , 32 625 – 634(in Chinese)
- Ionov D A , Hoefs J , Wedepohl K H , Wiechert U. 1992. Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 111 269 – 286
- Irvine T N. 1975. Crystallization sequences of the Muskox intrusion and other layered intrusions-II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 39 991 – 1020
- Jahn B M , Wu F Y , Lo C H. 1999. Crust-mantle interaction induced by deep subduction of the continental crust : Evidence from Post-collisional mafic-ultramafic intrusions of the Northern Dabie complex , Central China. *Chem. Geol.* , 157 : 119 – 146
- Jahn B M , Cornichet J , Cong B L. 1995. Crustal evolution of the Qinlin-Dabie orogen : isotopic and geochemical constraints from coesite-bearing eclogites of the Su-Lu and Dabie terranes , China. *Chinese Science Bulletin.* , 40 : 116 – 119
- Jahn B M , Cornichet J , Henin O , Le Coz-Bouhnik M , Cong B L. 1994. Geochemical and isotopic investigation of ultrahigh pressure (UHP) metamorphic terranes in China : Su-Lu and Dabie complexes. *Stanford Workshop on Ultrahigh-P metamorphism and tectonics* , A71-A74
- Keays R R. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits. *Lithos* , 34 1 – 18
- Li S , Hart S R , Zheng S , Liu D , Zhang G , Guo A. 1989. Timing of collision between the north and south China blocks- the Sm-Nd

- isotopic age evidence. *Sci. China*(Ser. B), 32 :1391 – 1400
- Li S G , Nie Y H , Zheng S G , Liu D L. Interaction between subducted continental crust and the mantle-I. Major and trace element geochemistry of the syn collisional mafic-ultramafic intrusions in the Dabie Mountains. *Sci. China* , 27(6) :488 – 493(in Chinese)
- Li S , Xiao Y , Liu D , Chen Y , Ge N , Zhang Z , Sun S S , Cong B , Zhang R , Hart S R. 1993. Collision of the north China and Yangtze blocks and formation of coesite-bearing eclogites : timing and processes. *Chem. Geol.* , 109 :89 – 111
- Li S G , Yang W. 2002. Decoupling of surface and subsurface sutures in the Dabie orogen and a continent-collisional lithospheric-wedging model : Sr-Nd-Pb isotopic evidences of Mesozoic igneous rocks in eastern China. *Chinese Science Bulletin.* , 47 :1898 – 1905 (in Chinese)
- Liu X , Hao J. 1989. Structure and tectonic evolution of the Tongbai-Dabie range in the east Qinling collisional belt. *Tectonics* , 8 :637 – 645
- Lorand J P. 1989. Abundance and distribution of Cu-Fe-Ni sulfides , sulfur , copper and platinum-group elements in orogenic type spinel lherzolite massifs of Ariège (Northeastern Pyrenees , France). *Earth Planet. Sci. Lett.* , 93 :50 – 64
- Maier W D , Barnes S J , Marsh J S. 2003. The concentrations of the noble metals in Southern African flood-type basalts and MORB : implications for petrogenesis and magmatic sulphide exploration. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 146 :44 – 61
- Mathez E A. 1999. On factors controlling the concentrations of platinum group elements in layered intrusions and chromitites. In : Keays R R , Leshner C M , Lightfoot P C , Farrow E G(eds.). *Dynamic Processes in Magmatic Ore Deposits and Their Application in Mineral Exploration*. Geological Association of Canada , 251 – 285
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the earth. *Chem. Geol.* , 120 :223 – 253
- McKenzie D , Bickle M J. 1988. The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. *J. Petrol.* , 29 :625 – 680
- Middlemost E A K. 1994. Naming materials in magma/igneous rock system. *Earth Sci. Rev.* , 37 :215 – 224
- Mitchell R H and Keays R R. 1981. Abundance and distribution of gold , palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites : implication for the nature and origin of precious metal rich intergranular component in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 45 :2425 – 2445
- Momme P , Tegner C , Brooks C K , Keays R R. 2002. The behaviour of platinum-group elements in basalts from the East Greenland rifted margin. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 143(2) :133 – 153
- Moore J G and Schilling. 1973. Vesicles , water and sulfur in Reykjanes Ridge basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 41 :105 – 118
- Mysen B O , Popp R F. 1980. Solubility of sulfur in $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ melts at high pressure and temperature with controlled f (O_2) and f (S_2). *Am. J. Sci.* , 280 :78 – 92
- Naldrett A J , Goodwin A M , Fisher T L , Ridler R H. 1978. The sulfur content of Archean volcanic rocks and a comparison with ocean floor basalts. *Can. J. Earth Sci.* , 15 :715 – 728
- Nie Y H , Li S G. 1997. Sm-Nd age of syn collisional mafic-ultramafic intrusions in the Dabie Mountains. *Chinese Science Bulletin* , 42 (10) :1086 – 1088 (in Chinese)
- Okay A L , Sengor A M C , Stair M. 1993. Tectonics of an ultrahigh-pressure metamorphic terrane : the Dabieshan/Tongbaishan Orogen , China. *Tectonics* , 12 (6) :1320 – 1334
- Oshin I O , Crocket J H. 1982. Noble metals in Thetford mines ophiolites , Quebec , Canada. Part I : Distribution of gold , iridium , platinum , and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks. *Econ. Geol.* , 77 :1556 – 1570
- Peach C L , Mathez E A. 1996. Constraints on the formation of platinum-group element deposits in igneous rocks. *Econ. Geol.* , 91 :439 – 450
- Philipp H , Eckhardt J D and Puchelt H. 2001. Platinum-group elements (PGE) in basalts of the seaward-dipping reflector sequence , SE Greenland Coast. *Journal of Petrology* , 42(2) :407 – 432
- Puchelt I , Humayun M. 2000. Platinum group elements in Kotomuksha komatiites and basalts : Implications for oceanic crust recycling and core-mantle interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 24 :4227 – 4242
- Puchelt I S , Humayun M , Campbell A J , Sproule R A , Leshner C M. 2004. Platinum group element geochemistry of Komatiites from the Alexo and Pyke Hill areas , Ontario , Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 68(6) :1361 – 1383
- Puchelt I S , Humayun M. 2001. PGE fractionation in a komatiitic basalt lava lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 65 :2979 – 2993
- Rehkämper M , Halliday A N , Fitton J G *et al.* 1999. Ir , Ru , Pt , and Pd in komatiites : New constraints for the geochemical behavior of the platinum-group elements in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 63(22) :3915 – 3934
- Righter K , Campbell A J & Humayan M. 2004. Partitioning of Ru , Rh , Pd , Re , Ir and Au between Cr-bearing spinel , olivine , pyroxene and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 68(4) :867 – 880.
- Stone W E , Crocket J H , Fleet M E. 1990. Partitioning of palladium , iridium , platinum , and gold between sulfide liquid and basaltic melt at 1200°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 54 :2341 – 2344
- Sun S S , McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implication for mantle composition and process. In : Saunders A D and Norry M J(eds.). *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society Special Publication , 42 :313 – 345
- Tredoux M , Lindsay N M , Davies G , McDonald I. 1995. The fractionation of platinum-group elements in magmatic systems , with the suggestion of a novel causal mechanism. *S. Afr. J. Geol.* , 98 :157 – 167
- Vogel D C , Keays R R. 1997. The petrogenesis and platinum-group element geochemistry of the Newer Volcanic Province , Victoria , Australia. *Chemical Geology* , 136 :181 – 204
- Walker R J , Hanski E , Vuollo J. 1996. The Os isotopic composition of Proterozoic upper mantle : evidence for chondritic upper mantle from Outokumpu ophiolite , Finland. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 141 :161 – 173
- Wang Q C , Zhai M G , Cong B L. 1996. Regional geology. In : Cong B L (ed.). *Ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Dabieshan-Sulu region of China*. Beijing : Science Press , 8 – 26
- Wang X M , Liou J G. 1991. Regional ultrahigh-pressure coesite-bearing eclogite terrane in central China : evidence from country rocks , gneiss , marble and metapelite. *Geology* , 19 :933 – 936
- Xia Q K , E. Deloué , Wu Y B. 2002. Oxygen isotopic compositions of zircons from pyroxenite of Daoshichong , Dabieshan : Implications for

- crust-mantle interaction. Chinese Science Bulletin, 47: 1256 – 1260 (in Chinese)
- Xie Z, Zheng Y F, Yan J, Qian H. 2004. Source evolution relationship between A-type granites and mafic rocks from Shacun in Dabieshan. Acta Petrologica Sinica, 20: 1175 – 1184 (in Chinese with English abstract)
- Xu S, Jiang L L, Liu Y C, Zhang Y. 1992. Tectonic framework and evolution of the Dabie Mountains in Anhui, eastern China. Acta Geol. Sinica, 5: 221 – 238
- Zhang C J, Li X L. 1998. Geochemical characteristics of platinum group elements in Emeishan. Acta Petrologica Sinica, 14(3): 299 – 304 (in Chinese with English abstract)
- Zhang R Y, Liou J G, Tsai C H. 1996. Petrogenesis of a high-temperature metamorphic terrane: a new tectonic interpretation for the north Dabieshan, Central China. J. Metamorphic Geol, 14: 319 – 333
- Zhao Z F, Zheng Y F, Wei C S, Wu Y B. 2003. Zircon U-Pb age, element and isotope geochemistry of Mesozoic mafic-ultramafic rocks at Shacun and Jiaoziyan in North Dabie. Geol. Jour. China Univ., 9: 139 – 162 (in Chinese)
- Zhou M F. 1994. PGE distribution in 2.7Ga layered komatiite flows from the Belingwe greenstone belt, Zimbabwe. Chem. Geol., 118: 155 – 172
- 附中文参考文献**
- 储雪蕾, 李晓林, 徐九华, 刘建明. 1999. 汉诺坝玄武岩及其地幔橄橄榄岩、麻粒岩捕虏体的 PGE 分布特征. 科学通报, 44: 859 – 863
- 葛宁洁, 侯振辉, 李惠民, 陈江峰, 刘斌, 阮俊, 秦礼萍. 1999. 大别造山带岳西沙村镁铁-超镁铁岩体的锆石 U-Pb 年龄. 科学通报, 44(19): 2110 – 2114
- 黄方, 李曙光, 周红英, 李惠民. 2002. 大别山碰撞后镁铁-超镁铁岩的 U-Pb 同位素地球化学: 壳-幔相互作用及 LOMU 端元. 中国科学, 32: 625 – 634
- 李曙光, 聂永红, 郑双根, 刘德良. 1997. 俯冲陆壳与上地幔的相互作用-I 大别山同碰撞镁铁-超镁铁岩的主要元素及痕量元素地球化学. 中国科学(D 辑), 27(6): 488 – 493
- 李曙光, 杨蔚. 2002. 大别造山带深部地缝合线与地表地缝合线的解耦及大陆碰撞岩石圈楔入模型: 中生代幔源岩浆岩 Sr-Nd-Pb 同位素证据. 科学通报, 47: 1898 – 1905
- 聂永红, 李曙光. 1997. 大别山同碰撞镁铁-超镁铁岩侵入体的 Sm-Nd 年龄及其地质意义. 科学通报, 42(10): 1086 – 1088
- 夏群科, E Deloule, 吴元保, 陈道公, 程昊. 2002. 大别山道士冲地区辉石岩的氧同位素组成: 壳幔相互作用的新信息. 科学通报, 47: 1256 – 1260
- 谢智, 郑永飞, 闫峻, 钱卉. 2004. 大别山沙村中生代 A 型花岗岩和基性岩的源区演化关系. 岩石学报, 20: 1175 – 1184
- 张成江, 李晓林. 1998. 峨眉山玄武岩的铂族元素地球化学特征. 岩石学报, 14(3): 299 – 304
- 赵子福, 郑永飞, 魏春生, 吴元保. 2003. 大别山沙村和椒子岩基性-超基性岩锆石 U-Pb 定年、元素和碳氧同位素地球化学研究. 高校地质学报, 9: 139 – 162